

44

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
23. Januar 2003 (23.01.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/007411 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: H01M 8/10

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, BR, CA, CN, IL, JP, KR, MX, US.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/07734

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
11. Juli 2002 (11.07.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

(30) Angaben zur Priorität:  
101 33 738.8 11. Juli 2001 (11.07.2001) DE

(71) Anmelder und

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder: MÜLLER, Jörg [DE/DE]; Meilsener Heide 9, 21244 Buchholz (DE). MEX, Laurent [DE/DE]; Am Wiesenfeld 6, 21271 Asendorf (DE).

(74) Anwälte: DÖRR, Klaus usw.; Luderschmidt, Schüler & Partner, Industriepark Höchst, 65926 Frankfurt (DE).

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A PLASMA-POLYMERIZED POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE AND A POLYAZOL MEMBRANE COATED BY PLASMA-POLYMERIZATION

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER PLASMAPOLYMERISIERTEN POLYMER-ELEKTROLYT-MEMBRAN SOWIE EINE PLASMA BESCHICHTETE POLYAZOL-MEMBRAN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing polymer-electrolyte membranes using plasma-assisted deposition in a gaseous phase. Said method simplifies the process in relation to prior art by the selection of its starting materials, carbon or fluorocarbon compounds and water. The invention also relates to a polyazol membrane coated by plasma-polymerization.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polymer-Elektrolytmembranen mittels plasmaunterstützter Abscheidung aus der Gasphase, welches durch die Wahl seiner Ausgangsstoffe, Kohlenstoff- bzw. Fluor-Kohlenstoff-Verbindungen und Wasser, eine gegenüber dem Stand der Technik deutliche Vereinfachung erzielt. Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung eine plasmabeschichtete Polyazol-Membran.

WO 03/007411 A2

## Beschreibung

Verfahren zur Herstellung einer plasmapolymersierten Polymer- Elektrolytmembran sowie eine plasmabeschichtete Polyazol-Membran

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polymer-Elektrolytmembranen mittels plasmaunterstützter Abscheidung aus der Gasphase, welches durch die Wahl seiner Ausgangsstoffe eine gegenüber dem Stand der Technik deutliche Vereinfachung erzielt. Des weiterem betrifft die Erfindung eine plasmabeschichtete Polyazol-Membran.

Plasmapolymersierte Schichten besitzen einen i.a. hohen und zudem einstellbaren Vernetzungsgrad, der zu einer hohen chemischen und thermischen Beständigkeit führt (s. z.B.: R. Hartmann: „Plasmapolymodifizierung von Kunststoffoberflächen“, Techn. Rundschau 17 (1988), Seiten 20-23; A. Brunold et al.: „Modifizierung von Polymeren im Niederdruckplasma“, Teil 2, mo 51 (1997), Seiten 81-84). Durch die Verwendung von Monomeren, die zum Einbau ionenleitender Gruppen (Sulfonsäure-, Phosphonsäure- oder Carbonsäure- Gruppen) führen, können mit diesem Verfahren ionenleitende Polymermembranen hergestellt werden, welche sich durch ihre Beständigkeit und infolge des hohen Vernetzungsgrades durch ihre Sperrwirkung bezüglich Gas- bzw. Flüssigkeits- Permeation für den Einsatz in Brennstoffzellen, insbesondere Direkt Methanol Brennstoffzellen, oder Elektrolysezellen anbieten. Zudem wird durch die verwendete Abscheidetechnologie die Herstellung dünner Membranen (wenige 10nm bis einige 10µm) ermöglicht, welche insbesondere für den Einsatz in miniaturisierten Brennstoffzellensystemen für portable Anwendungen (s. z.B.: DE 196 24 887 A1, DE 199 14 681 A1) oder als Sperrschichten abgeschieden auf herkömmlichen Membranen (DE 199 14 571 A1), wie Phosphorsäure dotierte Polybenzimidazole- Membranen oder Sulfonsäure enthaltende Membranen, von Interesse sind.

Bereits bekannte plasmapolymersierte ionenleitende Schichten werden aus verschiedenen Fluorkohlenstoffen in Verbindung mit Trifluormethansulfonsäure (z.B. DE 195 13 292 C1, US 57 50 013 A), Verbindungen mit Carboxylgruppen (DE 196 24 887 A1) oder Vinylphosphonsäure (DE 199 14 681 A1) hergestellt. Bei der

Verwendung von Trifluormethansulfonsäure kommt es im Plasma aufgrund der vergleichbaren Bindungsenergien zwischen der Kohlenstoff/Schwefel-Bindung und den Bindungen in der Sulfonsäure auch zur Fragmentierung der Sulfonsäure. Hierdurch entstehen entweder hochvernetzte Polymere mit sehr geringer Ionenleitfähigkeit oder Polymere mit hinreichender Ionenleitfähigkeit aber geringem Vernetzungsgrad und hohem Anteil nicht kovalent an das Polymergerüst gebundener Trifluormethansulfonsäure und damit nicht langzeitstabile Elektrolyte (siehe dazu: Ber. Bunsenges. Phys. Chem., Bd98 (1994), Seite 631 bis 635). Bei allen erwähnten Säure-Verbindungen ist für die Plasmapolymerisation eine Verdampfung notwendig, welches neben dem nachteiligen Umgang mit gesundheitsgefährdenden Materialien einen erhöhten apparativen Aufwand bedeutet.

Eine deutliche Vereinfachung in der Prozessführung und eine deutliche Kostensenkung in der Herstellung bietet die erfindungsgemäße Plasmapolymerisation ionenleitender Schichten mit der Verwendung von Kohlenstoffverbindungen, vorzugsweise Alkene und Alkine, oder Fluorkohlenstoffverbindungen, vorzugsweise fluorierte Alkene, in Kombination mit Wasser. Die Fragmentation des Wassers im Plasma führt zur Bildung von OH-Radikalen, wodurch erst während des Schichtwachstums die für die Ionenleitfähigkeit notwendigen Carboxylgruppen gebildet werden. Durch die Verwendung handelsüblicher Flüssigkeitsmassenflussregler entfällt der bei anderen Säureverbindungen notwendige Verdampfer. Der hohe Dampfdruck des Wassers erlaubt zudem eine Abscheidung bei Raumtemperatur, während bei den erwähnten Säureverbindungen eine Beheizung der Gaszufuhr vom Verdampfer zum Reaktor und der Elektroden notwendig ist, um eine Kondensation der Säureverbindungen in diesen Bereichen zu verhindern.

Für die Anwendung dieser neuartigen plasmapolymerisierten Elektrolytmembranen in Brennstoffzellen, insbesondere miniaturisierten Brennstoffzellen, bietet sich für deren Herstellung die Kombination mit in Dünnschichtverfahren (z.B. Kathodenzerstäubung oder Plasmaunterstützte Abscheidung aus der Gasphase) hergestellten Katalysatorschichten und gegebenenfalls porösen leitfähigen.

Kontaktschichten an (DE 199 14 681 A). Diese Abscheidungen können in einem geeigneten Reaktor, der sowohl Sputterverfahren als auch die Abscheidung aus der Gasphase erlaubt, oder in miteinander verbundenen separaten Reaktoren, in denen jeweils eine Komponente der Membran Elektroden Einheit in Dünnschichtverfahren abgeschieden wird und ein Transport zwischen den Reaktoren im Vakuum erfolgt, durchgeführt werden. Je nach verwendeten Substraten kann dafür ein stationärer Abscheideprozeß der plasmapolymersierten Elektrolyte, z.B. für die Beschichtung einzelner geeignet strukturierter Glas- oder Siliziumsubstrate, oder ein Durchlaufprozeß, im Falle hoher Stückzahlen oder bei der Abscheidung auf einer geeigneten Folie, vorteilhaft sein.

Das zuvor dargelegte Verfahren eignet sich gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung insbesondere zur Herstellung von plasmabeschichteten Polyazol-Membranen.

Mit Säure dotierte Polyazol-Membranen können aufgrund ihrer hervorragenden chemischen, thermischen und mechanischen Eigenschaften vielfältig eingesetzt werden und eignet sich insbesondere als Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) in sogenannten PEM-Brennstoffzellen.

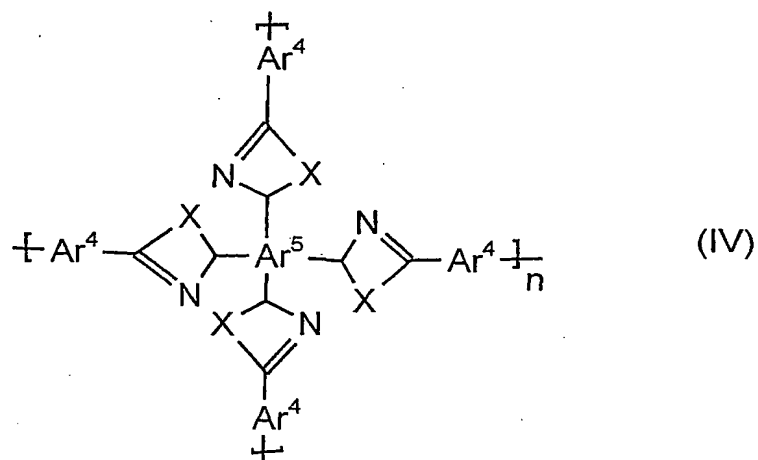
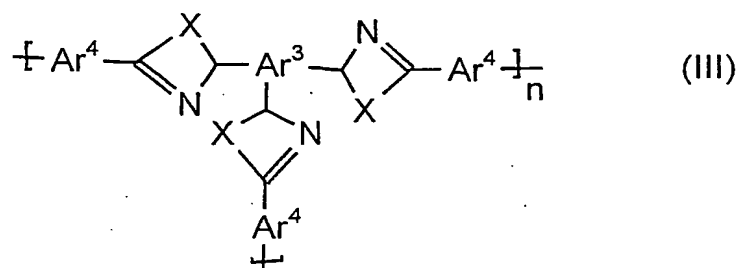
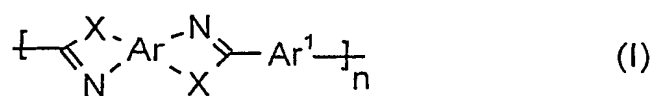
Die basischen Polyazol-Membranen werden mit konzentrierter Phosphorsäure oder Schwefelsäure dotiert und wirken als Protonenleiter und Separatoren in sogenannten Polymerelektrolyt-Membran-Brennstoffzellen (PEM-Brennstoffzellen).

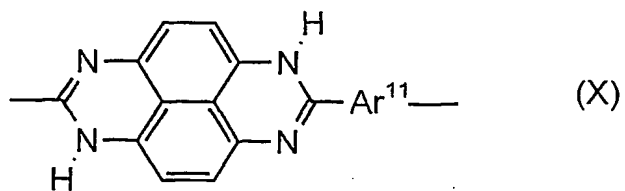
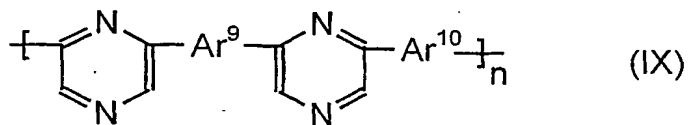
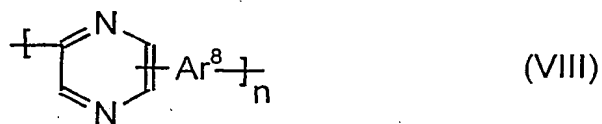
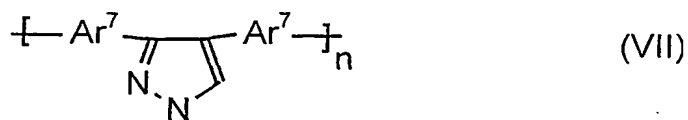
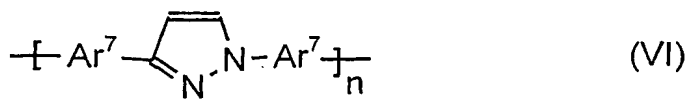
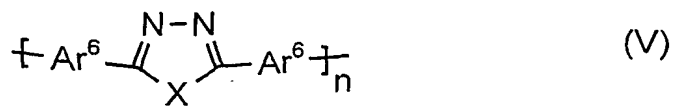
Bedingt durch die hervorragenden Eigenschaften des Polyazol-Polymeren können derartige Polymerelektrolytmembran - zu Membran-Elektroden-Einheit (MEE) verarbeitet – bei Dauerbetriebstemperaturen oberhalb 100°C insbesondere oberhalb 120°C in Brennstoffzellen eingesetzt werden. Diese hohe Dauerbetriebstemperatur erlaubt es die Aktivität der in der Membran-Elektroden-Einheit (MEE) enthaltenen Katalysatoren auf Edelmetallbasis zu erhöhen. Insbesondere bei der Verwendung von sogenannten Reformaten aus Kohlenwasserstoffen sind im Reformergas deutliche Mengen an Kohlenmonoxid enthalten, die üblicherweise durch eine aufwendige Gasaufbereitung bzw. Gasreinigung entfernt werden müssen. Durch die

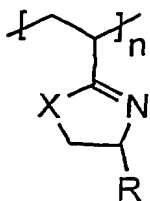
Möglichkeit die Betriebstemperatur zu erhöhen, können deutlich höhere Konzentrationen an CO-Verunreinigungen dauerhaft toleriert werden.

Durch Einsatz von Polymer-Elektrolyt-Membranen auf Basis von Polyazol-Polymeren kann zum einen auf die aufwendige Gasaufbereitung bzw. Gasreinigung teilweise verzichtet werden und andererseits die Katalysatorbeladung in der Membran-Elektroden-Einheit reduziert werden. Beides ist für einen Masseneinsatz von PEM-Brennstoffzellen unabdingbare Voraussetzung, da ansonsten die Kosten für ein PEM-Brennstoffzellen-System zu hoch sind.

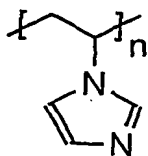
Polyazole enthalten wiederkehrende Azoleinheiten der allgemeinen Formel (I) und/oder (II) und/oder (III) und/oder (IV) und/oder (V) und/oder (VI) und/oder (VII) und/oder (VIII) und/oder (IX) und/oder (X) und/oder (XI) und/oder (XII) und/oder (XIII) und/oder (XIV) und/oder (XV) und/oder (XVI) und/oder (XVI) und/oder (XVII) und/oder (XVIII) und/oder (XIX) und/oder (XX) und/oder (XXI) und/oder (XXII)



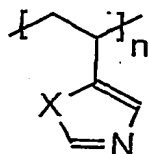




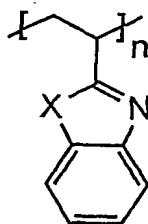
(XI)



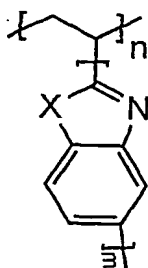
(XII)



(XIII)

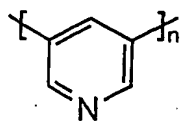


(XIV)

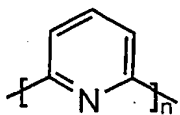


(XV)

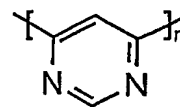




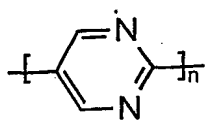
(XVI)



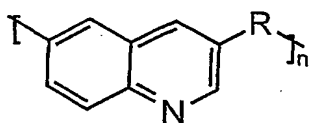
(XVII)



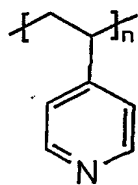
(XVIII)



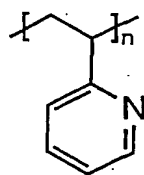
(XIX)



(XX)



(XXI)



(XXII)

worin

- Ar gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>1</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zwei oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>4</sup> gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>5</sup> gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>6</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>7</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>8</sup> gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>9</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder drei- oder vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>10</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>11</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- X gleich oder verschieden ist und für Sauerstoff, Schwefel oder eine Aminogruppe, die ein Wasserstoffatom, eine 1- 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe, oder eine Arylgruppe als weiteren Rest trägt
- R gleich oder verschieden für Wasserstoff, eine Alkylgruppe und eine aromatische Gruppe steht und

n, m eine ganze Zahl größer gleich 10, bevorzugt größer gleich 100 ist.

Bevorzugte aromatische oder heteroaromatische Gruppen leiten sich von Benzol, Naphthalin, Biphenyl, Diphenylether, Diphenylmethan, Diphenyldimethylmethan, Bisphenon, Diphenylsulfon, Chinolin, Pyridin, Bipyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Triazin, Tetrazin, Pyrol, Pyrazol, Anthracen, Benzopyrrol, Benzotriazol, Benzooxathiadiazol, Benzooxadiazol, Benzopyridin, Benzopyrazin, Benzopyrazidin, Benzopyrimidin, Benzopyrazin, Benzotriazin, Indolizin, Chinolizin, Pyridopyridin, Imidazopyrimidin, Pyrazinopyrimidin, Carbazol, Aciridin, Phenazin, Benzochinolin, Phenoxazin, Phenothiazin, Acridizin, Benzopteridin, Phenanthrolin und Phenanthren, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ab.

Dabei ist das Substitutionsmuster von  $Ar^1$ ,  $Ar^4$ ,  $Ar^6$ ,  $Ar^7$ ,  $Ar^8$ ,  $Ar^9$ ,  $Ar^{10}$ ,  $Ar^{11}$  beliebig, im Falle vom Phenylen beispielsweise kann  $Ar^1$ ,  $Ar^4$ ,  $Ar^6$ ,  $Ar^7$ ,  $Ar^8$ ,  $Ar^9$ ,  $Ar^{10}$ ,  $Ar^{11}$  ortho-, meta- und para-Phenylen sein. Besonders bevorzugte Gruppen leiten sich von Benzol und Biphenylen, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ab.

Bevorzugte Alkylgruppen sind kurzkettige Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, n- oder i-Propyl- und t-Butyl-Gruppen.

Bevorzugte aromatische Gruppen sind Phenyl- oder Naphthyl-Gruppen. Die Alkylgruppen und die aromatischen Gruppen können substituiert sein.

Bevorzugte Substituenten sind Halogenatome wie z. B. Fluor, Aminogruppen, Hydroxygruppen oder kurzkettige Alkylgruppen wie z. B. Methyl- oder Ethylgruppen.

Bevorzugt sind Polyazole mit wiederkehrenden Einheiten der Formel (I) bei denen die Reste X innerhalb einer wiederkehrenden Einheit gleich sind.

Die Polyazole können grundsätzlich auch unterschiedliche wiederkehrende Einheiten aufweisen, die sich beispielsweise in ihrem Rest X unterscheiden. Vorzugsweise jedoch weist es nur gleiche Reste X in einer wiederkehrenden Einheit auf.

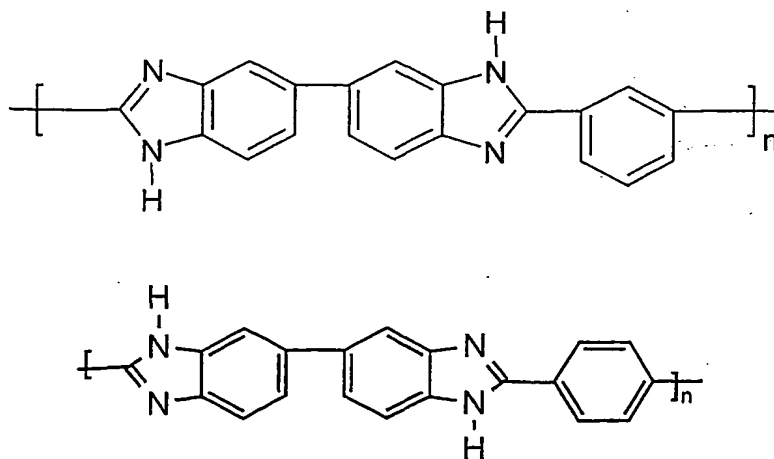
Weitere bevorzugte Polyazol-Polymere sind Polyimidazole, Polybenzthiazole, Polybenzoxazole, Polyoxadiazole, Polyquinoxalines, Polythiadiazole Poly(pyridine), Poly(pyrimidine), und Poly(tetrazapyrene).

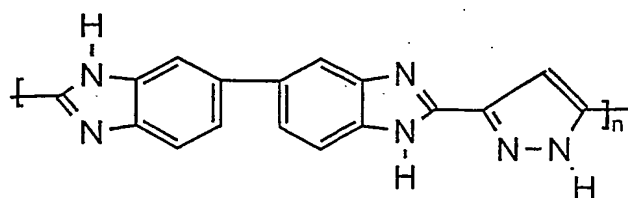
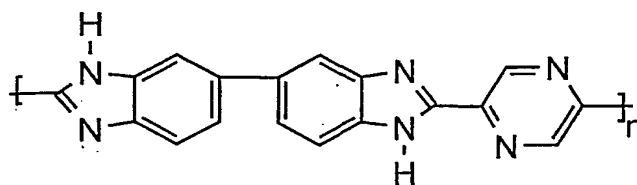
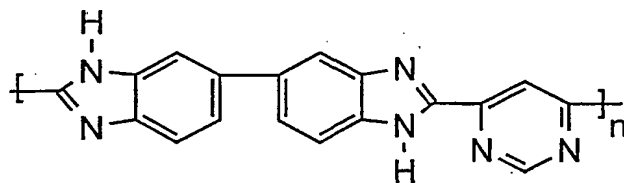
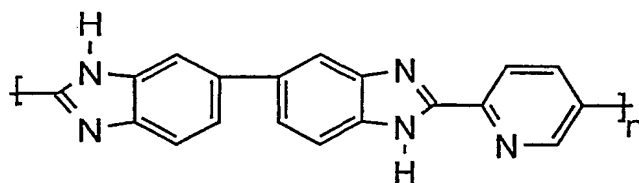
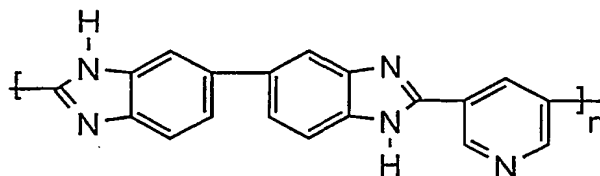
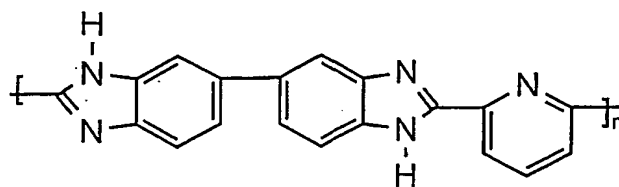
In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Copolymer oder ein Blend, das mindestens zwei Einheiten der Formel (I) bis (XXII) enthält, die sich voneinander unterscheiden. Die Polymere können als Blockcopolymere (Diblock, Triblock), statistische Copolymere, periodische Copolymere und/oder alternierende Polymere vorliegen.

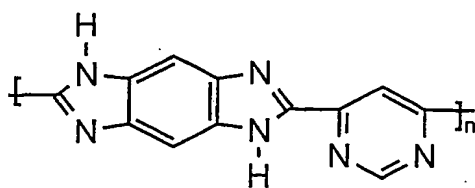
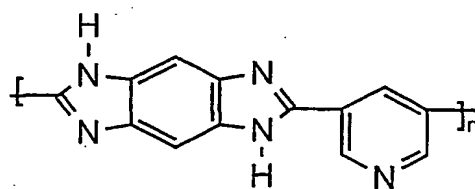
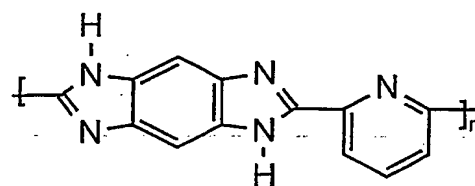
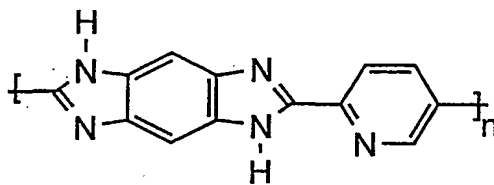
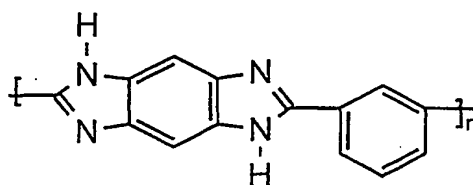
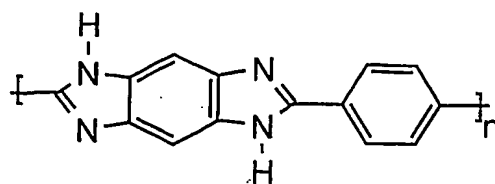
In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Polyazol, das nur Einheiten der Formel (I) und/oder (II) enthält.

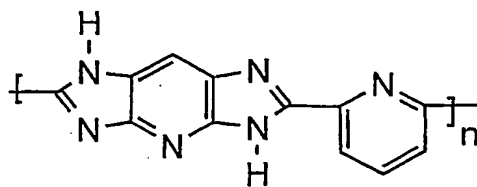
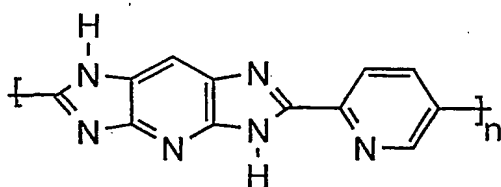
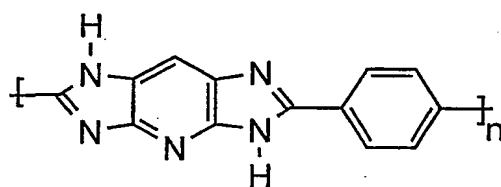
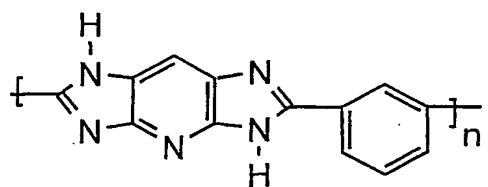
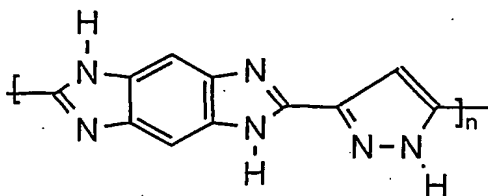
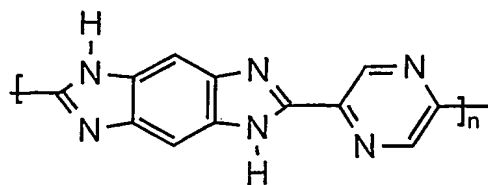
Die Anzahl der wiederkehrende Azoleinheiten im Polymer ist vorzugsweise eine ganze Zahl größer gleich 10. Besonders bevorzugte Polymere enthalten mindestens 100 wiederkehrende Azoleinheiten.

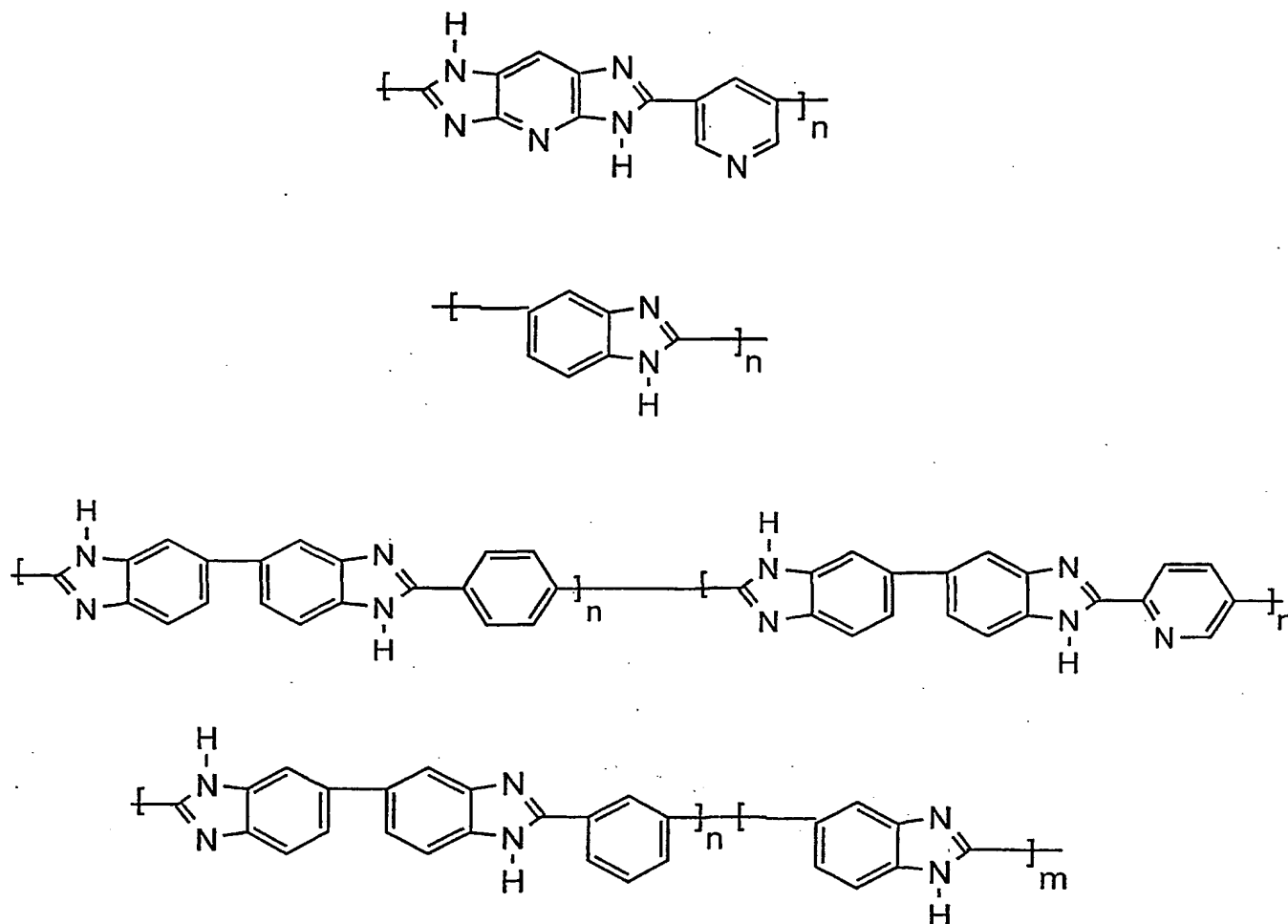
Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Polymere enthaltend wiederkehrenden Benzimidazoleinheiten bevorzugt. Einige Beispiele der äußerst zweckmäßigen Polymere enthaltend wiederkehrende Benzimidazoleinheiten werden durch die nachfolgende Formeln wiedergegeben:











wobei  $n$  und  $m$  eine ganze Zahl größer gleich 10, vorzugsweise größer gleich 100 ist.

Bevorzugte Polyazole, insbesondere jedoch die Polybenzimidazole zeichnen sich durch ein hohes Molekulargewicht aus. Gemessen als Intrinsische Viskosität beträgt diese mindestens 1,0 dl/g, vorzugsweise mindestens 1,2 1,1 dl/g.

Die Herstellung derartiger Polyazole ist bekannt, wobei ein oder mehrere aromatische Tetra-Amino-Verbindungen mit ein oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, in der Schmelze zu einem Präpolymer umgesetzt werden. Das entstehende Präpolymer erstarrt im Reaktor und wird anschließend mechanisch zerkleinert. Das pulverförmige Präpolymer wird üblich in einer Festphasen-Polymerisation bei Temperaturen von bis zu 400°C endpolymerisiert.



Zu den bevorzugten aromatischen Carbonsäuren gehören unter anderem Di-carbonsäuren und Tri-carbonsäuren und Tetra-Carbonsäuren bzw. deren Estern oder deren Anhydride oder deren Säurechloride. Der Begriff aromatische Carbonsäuren umfaßt gleichermaßen auch heteroaromatische Carbonsäuren.

Vorzugsweise handelt es sich bei den aromatischen Dicarbonsäuren um Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, 5-Hydroxyisophthalsäure, 4-Hydroxyisophthalsäure, 2-Hydroxyterephthalsäure, 5-Aminoisophthalsäure, 5-N,N-Dimethylaminoisophthalsäure, 5-N,N-Diethylaminoisophthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 2,6-Dihydroxyisophthalsäure, 4,6-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyphthalsäure, 2,4-Dihydroxyphthalsäure, 3,4-Dihydroxyphthalsäure, 3-Fluorophthalsäure, 5-Fluoroisophthalsäure, 2-Fluoroterephthalsäure, Tetrafluorophthalsäure, Tetrafluoroisophthalsäure, Tetrafluoroterephthalsäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 2,7-Naphthalindicarbonsäure, Diphensäure, 1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluoromethylphthalsäure, 2,2-Bis(4-carboxyphenyl)hexafluoropropan, 4,4'-Stilbendicarbonsäure, 4-Carboxyzimtsäure, bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride.

Bei den aromatischen Tri-, tetra-carbonsäuren bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride handelt es sich bevorzugt um 1,3,5-Benzol-tricarbonsäure (Trimesic acid), 1,2,4-Benzol-tricarbonsäure (Trimellitic acid), (2-Carboxyphenyl)iminodiessigsäure, 3,5,3'-Biphenyltricarbonsäure, 3,5,4'-Biphenyltricarbonsäure.

Bei den aromatischen Tetracarbonsäuren bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride handelt es sich bevorzugt um 3,5,3',5'-biphenyltetracarboxylic acid, 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure, Benzophenontetracarbonsäure, 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäure, 2,2',3,3'-

Biphenyltetracarbonsäure, 1,2,5,6-Naphthalintetracarbonsäure, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure.

Bevorzugt handelt es sich bei den eingesetzten heteroaromatischen Carbonsäuren um heteroaromatischen Di-carbonsäuren und Tri-carbonsäuren und Tetra-Carbonsäuren bzw. deren Estern oder deren Anhydride. Als Heteroaromatische Carbonsäuren werden aromatische Systeme verstanden welche mindestens ein Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel oder Phosphoratom im Aromaten enthalten.

Vorzugsweise handelt es sich um Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6 -Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure, 2,4,6-Pyridintricarbonsäure, Benzimidazol-5,6-dicarbonsäure. Sowie deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride.

Der Gehalt an Tri-carbonsäure bzw. Tetracarbonsäuren (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäure) beträgt zwischen 0 und 30 Mol-%, vorzugsweise 0,1 und 20 Mol %, insbesondere 0,5 und 10 Mol-%.

Bevorzugt handelt es sich bei den eingesetzten aromatischen und heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren um Diaminbenzoesäure und deren Mono- und Dihydrochloridderivate.

Bevorzugt werden Mischungen von mindestens 2 verschiedenen aromatischen Carbonsäuren einzusetzen. Besonders bevorzugt werden Mischungen eingesetzt, die neben aromatischen Carbonsäuren auch heteroaromatische Carbonsäuren enthalten. Das Mischungsverhältnis von aromatischen Carbonsäuren zu heteroaromatischen Carbonsäuren beträgt zwischen 1:99 und 99:1, vorzugsweise 1:50 bis 50:1.

Bei diesen Mischungen handelt es sich insbesondere um Mischungen von N-heteroaromatischen Di-carbonsäuren und aromatischen Dicarbonsäuren. Nicht limitierende Beispiele dafür sind Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 2,6-Dihydroxyisophthalsäure, 4,6-

Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyphthalsäure, 2,4-Dihydroxyphthalsäure, 3,4-Dihydroxyphthalsäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 2,7-Naphthalindicarbonsäure, Diphensäure, 1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluoromethylphthalsäure, Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6-Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure.

Zu den bevorzugten aromatische Tetra-Amino-Verbindungen gehören unter anderem 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl, 2,3,5,6-Tetraaminopyridin, 1,2,4,5-Tetraaminobenzol, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylsulfon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylether, 3,3',4,4'-Tetraaminobenzophenon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylmethan und 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenyldimethylmethan sowie deren Salze, insbesondere deren Mono-, Di-, Tri- und Tetrahydrochloridderivate.

Bevorzugte Polybenzimidazole sind unter dem Handelsnamen ®Celazole von Celanese AG kommerziell erhältlich.

Neben den vorstehend genannten Polymeren kann auch ein Blend das weitere Polymere enthält eingesetzt werden. Die Blendkomponente hat dabei im Wesentlichen die Aufgabe die mechanischen Eigenschaften zu verbessern und die Materialkosten zu verringern. Eine bevorzugte Blendkomponente ist dabei Polyethersulfon wie in der deutschen Patentanmeldung Nr. 10052242.4 beschrieben.

Zur Herstellung von Polymerfolien wird das Polyazol in einem weiteren Schritt in polaren, aprotischen Lösemitteln wie beispielsweise Dimethylacetamid (DMAc) gelöst und eine Folie mittels klassischer Verfahren erzeugt.

Zur Entfernung von Lösemittelresten kann die so erhaltene Folie mit einer Waschflüssigkeit behandelt werden. Vorzugsweise ist diese Waschflüssigkeit ausgewählt aus der Gruppe der Alkohole, Ketone, Alkane (aliphatische und

cycloaliphatische), Ether (aliphatische und cycloaliphatische), Ester, Carbonsäuren, wobei die vorstehenden Gruppenmitglieder halogeniert sein können, Wasser, anorganischen Säuren (wie z.B.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) und Gemische derselben eingesetzt.

Insbesondere werden  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$  Alkohole,  $\text{C}_2$ - $\text{C}_5$  Ketone,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ -Alkane (aliphatische und cycloaliphatische),  $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$ -Ether (aliphatische und cycloaliphatische),  $\text{C}_2$ - $\text{C}_5$  Ester,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_3$  Carbonsäuren, Dichlormethan, Wasser, anorganischen Säuren (wie z.B.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) und Gemische derselben eingesetzt. Von diesen Flüssigkeiten ist Wasser besonders bevorzugt.

Nach dem Waschen kann die Folie getrocknet werden, um die Waschflüssigkeit zu entfernen. Die Trocknung erfolgt in Abhängigkeit vom Partial-Dampfdruck der gewählten Behandlungs-Flüssigkeit. Üblicherweise erfolgt die Trocknung bei Normaldruck und Temperaturen zwischen  $20^\circ\text{C}$  und  $200^\circ\text{C}$ . Eine schonendere Trocknung kann auch im Vakuum erfolgen. Anstelle der Trocknung kann in die Membran auch abgetupft und somit von überschüssiger Behandlungsflüssigkeit befreit werden. Die Reihenfolge ist unkritisch.

Durch die zuvor beschriebene Reinigung der Polyazolfolie von Lösungsmittelresten verbessern sich überraschend die mechanischen Eigenschaften der Folie. Diese Eigenschaften umfassen insbesondere den E-Modul, die Reißfestigkeit und die Bruchzähigkeit der Folie.

Zusätzlich kann der Polymerfilm weitere Modifizierungen, beispielsweise durch Vernetzung wie in der deutschen Patentanmeldung Nr. 10110752.8 oder in WO 00/44816 aufweisen. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die eingesetzte Polymerfolie aus einem basischen Polymer und mindestens einer Blendkomponente zusätzlich einem Vernetzer wie in der deutschen Patentanmeldung Nr. 10140147.7 beschrieben.

Anstelle der mittels klassischer Verfahren hergestellten Polymerfolien können auch die polyazolhaltigen Polymermembranen wie in den deutschen Patentanmeldungen Nr. 10117686.4, 10144815.5, 10117687.2 beschrieben, eingesetzt werden.

Die Dicke der Polyazolfolien kann in weiten Bereichen liegen. Vorzugsweise liegt die Dicke der Polyazolfolie vor einer Dotierung mit Säure im Bereich von 5 µm bis 2000 µm, besonders bevorzugt 10 µm bis 1000 µm, ohne daß hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Um eine Protonen-Leitfähigkeit zu erzielen, werden diese Folien mit einer Säure dotiert. Säuren umfassen in diesem Zusammenhang alle bekannten Lewis- und Brønsted-Säuren, vorzugsweise anorganische Lewis- und Brønsted-Säuren.

Weiterhin ist auch der Einsatz von Polysäuren möglich, insbesondere Isopolysäuren und Heteropolysäuren sowie von Mischungen verschiedener Säuren. Dabei bezeichnen im Sinne der vorliegenden Erfindung Heteropolysäuren anorganische Polysäuren mit mindestens zwei verschiedenen Zentralatomen, die aus jeweils schwachen, mehrbasischen Sauerstoff-Säuren eines Metalls (vorzugsweise Cr, Mo, V, W) und eines Nichtmetalls (vorzugsweise As, I, P, Se, Si, Te) als partielle gemischte Anhydride entstehen. Zu ihnen gehören unter anderen die 12-Molybdatophosphorsäure und die 12-Wolframatophosphorsäure.

Über den Dotierungsgrad kann die Leitfähigkeit der Polyazolfolie beeinflußt werden. Dabei nimmt die Leitfähigkeit mit steigender Konzentration an Dotierungsmittel solange zu, bis ein maximaler Wert erreicht ist. Erfindungsgemäß wird der Dotierungsgrad angegeben als Mol Säure pro Mol Wiederholungseinheit des Polymers. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist ein Dotierungsgrad zwischen 3 und 30, insbesondere zwischen 5 und 18, bevorzugt.

Besonders bevorzugte Dotierungsmittel sind Schwefelsäure und Phosphorsäure. Ein ganz besonders bevorzugtes Dotierungsmittel ist Phosphorsäure ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Hierbei werden im allgemeinen hochkonzentrierte Säuren eingesetzt. Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung beträgt die Konzentration der Phosphorsäure mindestens 50% Gew.-%, insbesondere mindestens 80 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Dotierungsmittels.

Des weiteren können dotierte Polyazolfolien auch durch ein Verfahren erhalten werden umfassend die Schritte umfassend die Schritte

- I) Lösen des Polyazol-Polymeren in Polyphosphorsäure,
- II) Erwärmen der Lösung erhältlich gemäß Schritt A) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 400°C,
- III) Bilden einer Membran unter Verwendung der Lösung des Polyazol-Polymeren gemäß Schritt II) auf einem Träger und
- IV) Behandlung der in Schritt III) gebildeten Membran bis diese selbsttragend ist.

Des weiteren können dotierte Polyazolfolien durch ein Verfahren erhalten werden umfassend die Schritte

- A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, in Polyphosphorsäure unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion
- B) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt A) auf einem Träger oder auf einer Elektrode,
- C) Erwärmen des flächigen Gebildes/Schicht erhältlich gemäß Schritt B) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C unter Ausbildung des Polyazol-Polymeren .
- D) Behandlung der in Schritt C) gebildeten Membran (bis diese selbsttragend ist).

Die in Schritt A) einzusetzenden aromatischen bzw. heteroaromatischen Carbonsäure- und Tetra-Amino-Verbindungen wurden zuvor beschrieben.

Bei der in Schritt A) verwendeten Polyphosphorsäure handelt es sich um handelsübliche Polyphosphorsäuren wie diese beispielsweise von Riedel-de Haen erhältlich sind. Die Polyphosphorsäuren  $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$  ( $n > 1$ ) besitzen üblicherweise einen Gehalt berechnet als  $P_2O_5$  (acidimetrisch) von mindestens 83%. Anstelle einer Lösung der Monomeren kann auch eine Dispersion/Suspension erzeugt werden. Die in Schritt A) erzeugte Mischung weist ein Gewichtsverhältnis Polyphosphorsäure zu Summe aller Monomeren von 1:10000 bis 10000:1, vorzugsweise 1:1000 bis 1000:1, insbesondere 1:100 bis 100:1, auf.

Die Schichtbildung gemäß Schritt B) erfolgt mittels an sich bekannter Maßnahmen (Gießen, Sprühen, Rakeln) die aus dem Stand der Technik zur Polymerfilm-Herstellung bekannt sind. Als Träger sind alle unter den Bedingungen als inert zu bezeichnenden Träger geeignet. Zur Einstellung der Viskosität kann die Lösung gegebenenfalls mit Phosphorsäure (konz. Phosphorsäure, 85%) versetzt werden. Hierdurch kann die Viskosität auf den gewünschten Wert eingestellt und die Bildung der Membran erleichtert werden.

Die gemäß Schritt B) erzeugte Schicht hat eine Dicke zwischen 20 und 4000  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise zwischen 30 und 3500  $\mu\text{m}$ , insbesondere zwischen 50 und 3000  $\mu\text{m}$ .

Insofern die Mischung gemäß Schritt A) auch Tricarbonsäuren bzw. Tetracarbonsäure enthält wird hierdurch eine Verzweigung/ Vernetzung des gebildeten Polymeren erzielt. Diese trägt zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaft bei.

Behandlung der gemäß Schritt C) erzeugten Polymerschicht in Gegenwart von Feuchtigkeit bei Temperaturen und für eine Dauer ausreichend bis die Schicht eine ausreichende Festigkeit für den Einsatz in Brennstoffzellen besitzt. Die Behandlung kann soweit erfolgen, daß die Membran selbsttragend ist, so daß sie ohne Beschädigung vom Träger abgelöst werden kann.

Die in Schritt C) einzusetzenden Inertgase sind in der Fachwelt bekannt. Zu diesen gehören insbesondere Stickstoff sowie Edelgase, wie Neon, Argon, Helium.

In einer Variante des Verfahrens kann durch Erwärmen der Mischung aus Schritt A) auf Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C, bereits die Bildung von Oligomeren und/oder Polymeren bewirkt werden. In Abhängigkeit von der gewählten Temperatur und Dauer, kann anschließend auf die Erwärmung in Schritt C) teilweise oder gänzlich verzichtet werden. Auch diese Variante ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die Behandlung der Membran in Schritt D) erfolgt bei Temperaturen oberhalb 0°C und kleiner 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 10°C und 120°C, insbesondere zwischen Raumtemperatur (20°C) und 90°C, in Gegenwart von

Feuchtigkeit bzw. Wasser und/oder Wasserdampf bzw. und/oder wasserenthaltende Phosphorsäure von bis zu 85%. Die Behandlung erfolgt vorzugsweise unter Normaldruck, kann aber auch unter Einwirkung von Druck erfolgen. Wesentlich ist, daß die Behandlung in Gegenwart von ausreichender Feuchtigkeit geschieht, wodurch die anwesende Polyphosphorsäure durch partielle Hydrolyse unter Ausbildung niedermolekularer Polyphosphorsäure und/oder Phosphorsäure zur Verfestigung der Membran beiträgt.

Die partielle Hydrolyse der Polyphosphorsäure in Schritt D) führt zu einer Verfestigung der Membran und zu einer Abnahme der Schichtdicke und Ausbildung einer Membran mit einer Dicke zwischen 15 und 3000  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise zwischen 20 und 2000  $\mu\text{m}$ , insbesondere zwischen 20 und 1500  $\mu\text{m}$ , die selbsttragend ist. Die in der Polyphosphorsäureschicht gemäß Schritt B) vorliegenden intra- und intermolekularen Strukturen (Interpenetrierende Netzwerke IPN) führen in Schritt C) zu einer geordneten Membranbildung, welche für die besonderen Eigenschaften der gebildeten Membran verantwortlich zeichnet.

Die obere Temperaturgrenze der Behandlung gemäß Schritt D) beträgt in der Regel 150°C. Bei extrem kurzer Einwirkung von Feuchtigkeit, beispielsweise von überhitztem Dampf kann dieser Dampf auch heißer als 150°C sein. Wesentlich für die Temperaturobergrenze ist die Dauer der Behandlung.

Die partielle Hydrolyse (Schritt D) kann auch in Klimakammern erfolgen bei der unter definierter Feuchtigkeitseinwirkung die Hydrolyse gezielt gesteuert werden kann. Hierbei kann die Feuchtigkeit durch die Temperatur bzw. Sättigung der kontaktierenden Umgebung beispielsweise Gase wie Luft, Stickstoff, Kohlendioxid oder andere geeignete Gase, oder Wasserdampf gezielt eingestellt werden. Die Behandlungsdauer ist abhängig von den vorstehend gewählten Parametern.

Weiterhin ist die Behandlungsdauer von der Dicke der Membran abhängig.

In der Regel beträgt die Behandlungsdauer zwischen wenigen Sekunden bis Minuten, beispielsweise unter Einwirkung von überhitztem Wasserdampf, oder bis



hin zu ganzen Tagen, beispielsweise an der Luft bei Raumtemperatur und geringer relativer Luftfeuchtigkeit. Bevorzugt beträgt die Behandlungsdauer zwischen 10 Sekunden und 300 Stunden, insbesondere 1 Minute bis 200 Stunden.

Wird die partielle Hydrolyse bei Raumtemperatur (20°C) mit Umgebungsluft einer relativen Luftfeuchtigkeit von 40-80% durchgeführt beträgt die Behandlungsdauer zwischen 1 und 200 Stunden.

Die gemäß Schritt D) erhaltene Membran kann selbsttragend ausgebildet werden, d.h. sie kann vom Träger ohne Beschädigung gelöst und anschließend gegebenenfalls direkt weiterverarbeitet werden.

Über den Grad der Hydrolyse, d.h. die Dauer, Temperatur und Umgebungsfeuchtigkeit, ist die Konzentration an Phosphorsäure und damit die Leitfähigkeit der Polymermembran einstellbar. Die Konzentration der Phosphorsäure wird als Mol Säure pro Mol Wiederholungseinheit des Polymers angegeben. Durch das Verfahren umfassend die Schritte A) bis D) können Membranen mit einer besonders hohen Phosphorsäurekonzentration erhalten werden. Bevorzugt ist eine Konzentration (Mol Phosphorsäure bezogen auf eine Wiederholeinheit der Formel (I), beispielsweise Polybenzimidazol) zwischen 10 und 50, insbesondere zwischen 12 und 40. Derartig hohe Dotierungsgrade (Konzentrationen) sind durch Dotieren von Polyazolen mit kommerziell erhältlicher ortho-Phosphorsäure nur sehr schwierig bzw. gar nicht zugänglich.

Im Anschluß an die Behandlung gemäß Schritt D) kann die Membran durch Einwirken von Hitze in Gegenwart von Luftsauerstoff an der Oberfläche noch vernetzt werden. Diese Härtung der Membranoberfläche verbessert die Eigenschaften der Membran zusätzlich.

Die Vernetzung kann auch durch Einwirken von IR bzw. NIR (IR = InfraRot, d. h. Licht mit einer Wellenlänge von mehr als 700 nm; NIR = Nahes IR, d. h. Licht mit einer Wellenlänge im Bereich von ca. 700 bis 2000 nm bzw. einer Energie im Bereich von ca. 0.6 bis 1.75 eV) erfolgen. Eine weitere Methode ist die Bestrahlung mit  $\beta$ -Strahlen. Die Strahlungsdosis beträgt hierbei zwischen 5 und 200 kGy.

Gemäß einer Abwandlung des zur beschriebenen Verfahrens, bei dem dotierte Polyazolfolien durch die Verwendung von Polyphosphorsäure hergestellt werden, kann die Herstellung dieser Folien auch durch ein Verfahren erfolgen umfassend die Schritte

- 1) Umsetzung von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, oder von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren in der Schmelze bei Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 300°C,
- 2) Lösen des gemäß Schritt 1) erhaltenen festen Prä-Polymeren in Polyphosphorsäure,
- 3) Erwärmen der Lösung erhältlich gemäß Schritt 2) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 300°C, vorzugsweise bis zu 280°C unter Ausbildung des gelösten Polyazol-Polymeren .
- 4) Bilden einer Membran unter Verwendung der Lösung des Polyazol-Polymeren gemäß Schritt 3) auf einem Träger und
- 5) Behandlung der in Schritt 4) gebildeten Membran bis diese selbsttragend ist.

Die unter den Punkten 1) bis 5) dargestellten Verfahrensschritten wurden zuvor für die Schritte A) bis D) näher erläutert, wobei hierauf, insbesondere im Hinblick auf bevorzugte Ausführungsformen Bezug genommen wird.

Die Polyazolfolie kann vor oder nach der Dotierung mit Säure mit einer plasmapolymersierten ionenleitenden Schicht versehen werden. Vorzugsweise wird die Plasmapolymersisation jedoch nach der Dotierung durchgeführt.

Die Polyazolfolie kann mit einer erfindungsgemäßen Schicht, die eine plasmapolymersierten ionenleitenden Elektrolytmembran darstellt versehen werden. Diese Schicht verhindert ein Auswaschen von Säure, so daß diese Schicht auch als Sperrschicht bezeichnet werden kann.

Es hat sich gezeigt, daß es vorteilhaft ist, wenn die Sperrschicht sich auf der Kathodenseite der Polymerelektrolytmembran befindet, da die Überspannung deutlich verringert wird.

Des weiteren können auch beide Seiten der Polyazolfolie mit einer erfindungsgemäßen Schicht versehen werden. Hierdurch wird ein sandwichartiger Aufbau erhalten, wobei die Polyazolfolie, die gegebenenfalls mit Säure dotiert sein kann, die mittlere Schicht bildet, während die durch das erfindungsgemäße Plasmaverfahren erhältlichen Schichten außen liegen.

Die Durchführung der Plasmapolymerisation ist dem Fachmann bekannt und beispielsweise in den zuvor genannten Dokumenten dargelegt. Des weiteren finden sich Hinweise zur Durchführung der Plasmapolymerisation in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, on CDROM, 5<sup>th</sup> Ed., Stichwort Plastics, Processing, Coating Processes sowie in Boing, H., Plasma Science and Technology, Carl Hanser Verlag, München 1982.

Der Begriff Plasma beschreibt im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein partiell ionisiertes Gas. Die Erzeugung eines Plasmas kann durch die Anregung eines Gases mit elektromagnetischer Strahlung erfolgen. Hierbei kann die Bestrahlung sowohl kontinuierlich als auch gepulst erfolgen. Des weiteren können zur Erzeugung des Plasmas Gleich- oder Wechselspannungsquellen dienen. Geräte zur Erzeugung von Plasma können kommerziell beispielsweise von der Fa. GaLa Gabler Labor Instrumente GmbH erhalten werden.

Die Plasmapolymerisation kann, je nach Verfahren, bei einem Druck von 0,001 bis 1000 Pa, vorzugsweise 0,1 bis 100 Pa und besonders bevorzugt 1 bis 50 Pa durchgeführt werden. Die Temperatur bei der Plasmabeschichtung liegt vorzugsweise im Bereich von 0° bis 300°, vorzugsweise 5 bis 250°C, ohne daß hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Die zum Plasmabeschichten zu verwendenden Präkursoren umfassen neben Wasser eine matrix-bildenden Komponente. Die matrix-bildende Komponente umfaßt insbesondere ungesättigte organische Verbindungen. Hierzu gehören unter

anderem Alkene, insbesondere Ethylen, Propylen, Hexen-1, Hepten-1, Vinylcyclohexan, 3,3-Dimethyl-1-propen, 3-Methyl-1-diisobutylen, 4-Methylpenten-1; Alkine, insbesondere Ethin, Propin, Butin, Hexin-1; Vinylverbindungen, die eine saure Gruppe umfassen, insbesondere Vinylphosphonsäure, Vinylsulfonsäure, Acrylsäure und Methacrylsäure; Vinylverbindungen, die eine basische Gruppe umfassen, insbesondere Vinylpyridin, 3-Vinylpyridin, 2-Methyl-5-vinylpyridin, 3-Ethyl-4-vinylpyridin, 2,3-Dimethyl-5-vinylpyridin, N-Vinylpyrrolidon, 2-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpyrrolidin und 3-Vinylpyrrolidin; fluorierte Alkene, insbesondere Monofluorethylen, Difluorethylen, Trifluorethylen, Tetrafluorethylen, Hexafluorpropylen, Pentafluorpropylen, Trifluorpropylen, Hexafluorisobutylen, Trifluorvinylsulfonsäure, Trifluorvinylphosphonsäure und Perfluorvinylmethylether.

Die zuvor genannten Verbindungen können einzeln oder als Mischung eingesetzt werden.

Der Anteil an matrix-bildender Komponente beträgt im allgemeinen 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 99 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 99 Gew.-%, bezogen auf die zur Plasmabeschichtung eingesetzte Gasmischung.

Der Anteil an Wasser beträgt im allgemeinen 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die zur Plasmabeschichtung eingesetzte Gasmischung.

Des weiteren kann die Gasmischung ein inertes Trägergas umfassen. Zu diesen gehören beispielsweise Edelgase, wie Helium und Neon.

Die Bestandteile der zur Plasmapolymerisation verwendeten Gasmischung können vor dem Einleiten in die Beschichtungskammer gemischt werden. Des weiteren können die unterschiedlichen Verbindungen auch getrennt in die Kammer eingeleitet werden.

Die Behandlungszeit kann in weiten Bereichen liegen. Vorzugsweise wird die Polyazolfolie, die ggf. dotiert sein kann, für 10 Sekunden bis 10 Stunden, vorzugsweise 1 Minute bis 1 Stunde unter Plasmabedingungen beschichtet.

Die Strömungsgeschwindigkeiten der Gase in der Vakuumkammer, die zur Erzeugung des Plasmas eingesetzte Energie sowie weitere Prozeßparameter können in weiten Bereichen liegen, wobei die für das angewandte Verfahren üblichen Parameter gewählt werden können. Diese Angaben können im allgemeinen den Bedienungsanleitungen der jeweiligen Anlagen entnommen werden.

Zu den bevorzugten Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Beschichtung gehört neben der Plasmapolymerisation unter kontinuierlicher Leistungseinspeisung auch das Plasma-Impuls-Chemical Vapor-Deposition-Verfahren (PICVD).

Das PICVD-Verfahren ist beispielsweise in Journal of the ceramic society of Japan, 99 (10), 894-902 (1991) beschrieben, wobei auch die Beschichtung von gewölbten Oberflächen offenbart ist (vgl. WO 95/26427).

Bei den PICVD-Verfahren wird in der Regel bei kontinuierlichem Fluß der Beschichtungsgase die das Plasma anregende elektromagnetische Strahlung gepulst zugeführt, wobei sich bei jedem Impuls eine dünne Schicht (typisch etwa 1 nm, Monolagenbereich) auf das Substrat niederschlägt. Nach jedem Leistungsimpuls folgt eine Impulspause, so daß hohe Beschichtungsgeschwindigkeiten ohne nennenswerte Temperaturbelastung des Substrates möglich sind. Für die Herstellung einer Schicht ist insbesondere die Höhe und Dauer der Leistungsimpulse sowie die Dauer der Impulspause entscheidend. Die Impulshöhe ist bei einem PICVD-Verfahren ein Leistungsmaß. Sie entspricht der Pulsleistung, d. h. dem Produkt aus Generatorspannung und Generatorstrom während der Impulsdauer. Der Anteil der Leistung, der tatsächlich in das Plasma eingekoppelt wird, hängt von einer Reihe von Parametern, z. B. der Dimensionierung des impulsabgebenden Bauteils und des Reaktors ab.

Je nach Impulshöhe werden

- a) ab einem Schwellenwert, der für jedes Gas charakteristisch ist, unterschiedliche Anregungen und Reaktionen im Plasma erzeugt,
- b) unterschiedliche Dicken der Plasmazone eingestellt.

Bei Anwendung des PICVD-Verfahrens können von Impuls zu Impuls durch entsprechende Wahl der Impulshöhe gezielt lagenweise Elementarschichten (Monolagen) unterschiedlicher Zusammensetzung abgeschieden werden. Dies erfolgt insbesondere durch geeignete Wahl der Impulspause, so daß immer die gleiche Gaszusammensetzung bei jedem Impuls, beispielsweise durch saubere Trennung des Abgases vom Frischgas, vorhanden ist. Beim üblichen PCVD-Verfahren ist ähnliches nicht möglich.

Die nachfolgenden Bereiche der Leistungsparameter sind besonders bevorzugt:

Impulsdauer: 0,01 bis 10 Millisekunden, insbesondere 0,1 und 2 Millisekunden;

Impulspause: 1 bis 1000 Millisekunden, insbesondere 5 bis 500 Millisekunden;  
und

Impulshöhe: 10 bis 100 000 Watt.

Der PICVD-Prozeß wird mit Wechselspannungsimpulsen einer Frequenz zwischen 50 kHz und 300 Gigahertz durchgeführt, wobei die Frequenzen von 13.56 MHz und 2,45 GHz besonders bevorzugt sind.

Die Strömungsgeschwindigkeit des Gases wird beim PICVD-Verfahren im allgemeinen so gewählt, daß während des Impulses das Gas als ruhend angesehen werden kann. Dementsprechend liegen die Massenflüsse im allgemeinen im Bereich von 1 bis 200 Standard-cm<sup>3</sup>/Minute, bevorzugt im Bereich von 5 bis 100 Standard-cm<sup>3</sup>/Minute.

Die Eigenleitfähigkeit der plasmapolymersierten ionenleitenden Schicht liegt je nach Mischungsverhältnis der matrixbildenden Komponente und des Wassers im Plasma zwischen 0,001 S/cm und 0,3 S/cm bei 80°C, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll. Die Bestimmung dieser Werte erfolgt in einfacher Weise mittels Impedanzspektroskopie, wobei die plasmapolymersierten Schichten auf einen dielektrischen Träger abgeschieden werden, auf dem zuvor je nach Messtechnik zwei oder vier Elektroden, vorzugsweise Platin- oder Gold-Elektroden abgeschieden in Dünnschichttechnik, aufgebracht werden. Eine

temperaturabhängige Messung der Leitfähigkeit erfolgt durch Erwärmung der Probe z.B. durch eine Heizplatte mit Temperaturregulierung über einen Temperatursensor, der in unmittelbarer Nähe der zu vermessenden Schicht positioniert ist oder durch die Erwärmung der Probe in einer geeigneten Messzelle in einem Ofen.

Aufgrund des Herstellungsverfahrens und dem hierdurch bedingten hohen Grad der Quervernetzung zeichnen sich die plasmapolymersierten ionenleitenden Schichten durch eine hohe Stabilität aus. Alterungs- und Stabilitätsuntersuchungen können z.B. durch eine Temperung im Temperaturbereich zwischen 100°C und 500°C durchgeführt werden, wobei eine Strukturuntersuchung des Aufbaus der plasmapolymersierten Schichten, z.B. mittels Infrarotspektroskopie, Aussagen über die infolge der Temperungen eintretenden strukturellen Veränderungen und damit über die Stabilität dieser Schichten erlaubt.

Die mit einer durch Plasmapolymersisation erhältlichen Schicht versehenen Polyazolmembranen zeigen eine überraschen hohe Leitfähigkeit über einen großen Temperaturbereich. So zeigen die erfindungsgemäß erhältlichen Membranen sowohl bei tiefen Temperaturen im Bereich von 0°C bis 50°C als auch bei hohen Temperaturen über 120°C eine überraschend hohe Leitfähigkeit.

Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung weisen die mit einer durch Plasmapolymersisation erhältlichen Schicht versehenen und mit einer Säure dotierten Polyazolmembranen eine hohe Leitfähigkeit von mindestens 0,005, insbesondere mindestens 0,01 S/cm, besonders bevorzugt mindestens 0,02 S/cm bei 120°C auf, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll. Diese Werte werden mit Impedanzspektroskopie bestimmt.

Die spezifische Leitfähigkeit kann mittels Impedanzspektroskopie in einer 4-Pol-Anordnung im potentiostatischen Modus und unter Verwendung von Platinelektroden (Draht, 0,25 mm Durchmesser) gemessen werden. Der Abstand zwischen den stromabnehmenden Elektroden beträgt 2 cm. Das erhaltene Spektrum wird mit einem einfachen Modell bestehend aus einer parallelen Anordnung eines Ohm'schen Widerstandes und einer Kapazität ausgewertet. Der Probenquerschnitt der phosphorsäuredotierten Membran wird unmittelbar vor der Probenmontage

gemessen. Zur Messung der Temperaturabhängigkeit wird die Messzelle in einem Ofen auf die gewünschte Temperatur gebracht und über eine in unmittelbarer Probennähe positioniertes Pt-100 Thermoelement geregelt. Nach Erreichen der Temperatur wird die Probe vor dem Start der Messung 10 Minuten auf dieser Temperatur gehalten.

Des weiteren wird die sich in der Polyazolfolie befindliche Säure durch die erfindungsgemäße Beschichtung erstaunlich gut in der Folie zurückgehalten, ohne daß die Säure im Betrieb bei tiefen Temperaturen ausgewaschen werden würde.

Zur Messung der Sperrwirkung einer erfindungsgemäß durch Plasmapolymersation erhaltenen Schicht am Beispiel von phosphorsäuredotierten Membranen kann wie folgt verfahren werden:

Die Messung der Sperrwirkung erfolgt in einfacher Weise durch die Änderung des pH Wertes von Wasser in Abhängigkeit der Zeit. Hierzu wird eine Messzelle verwendet, die aus zwei Kammern besteht, welche durch eine erfindungsgemäße plasmapolymersierte Schicht getrennt sind. In der einen Kammer befindet sich das zu vermessende Wasser und eine pH-Elektrode, während in der anderen eine Lösung, vorzugsweise Phosphorsäurelösung, bekannter Konzentration oder eine Phosphorsäure-dotierte Polyazolmembran in direktem Kontakt zur plasmapolymersierten Schicht gegeben wird.

Zur Trennung der beiden Kammern wird die erfindungsgemäße plasmapolymersierte Schicht vorteilhaft auf einem porösen Träger, z.B. einer porösen Folie oder einer porösen Keramik, abgeschieden. Dieser beschichtete Träger wird in einer geeigneten Halterung eingefügt, welche die beiden Kammern der Messzelle trennt und einen definierten Oberflächenbereich der plasmapolymersierten Schicht auf dem Träger beidseitig zugänglich läßt.

Darüber hinaus zeigt eine erfindungsgemäß beschichtete und mit einer Säure dotierte Polyazolmembran eine sehr geringe Überspannung. Diese Eigenschaft erhält sich auch über eine lange Betriebsdauer und viele Anfahrzyklen.



Des weiteren zeigen die mit einer erfindungsgemäßen Beschichtung versehenen Polyazolmembranen eine überraschend hohe Haltbarkeit, die sich sowohl im Betrieb bei tiefen als auch bei hohen Temperaturen zeigt.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch eine Membran-Elektroden-Einheit, die mindestens eine erfindungsgemäße Polymermembran auf Basis von Polyazolen aufweist.

Für weitere Informationen über Membran-Elektroden-Einheiten wird auf die Fachliteratur, insbesondere auf die Patente US-A-4,191,618, US-A-4,212,714 und US-A-4,333,805 verwiesen. Die in den vorstehend genannten Literaturstellen [US-A-4,191,618, US-A-4,212,714 und US-A-4,333,805] enthaltene Offenbarung hinsichtlich des Aufbaues und der Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten, sowie der zu wählenden Elektroden, Gasdiffusionslagen und Katalysatoren ist auch Bestandteil der Beschreibung.

In einer weiteren Variante kann auf die erfindungsgemäße Membran eine katalytisch aktive Schicht aufgebracht werden und diese mit einer Gasdiffusionslage verbunden werden.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Membran-Elektroden-Einheit, die mindestens eine erfindungsgemäße Polymermembran ggf. in Kombination mit einer weiteren Polymermembran auf Basis von Polyazolen oder einer Polymerblendmembran enthält.

Ein Vorteil der MEAs, die Polyazolmembranen umfassen, ist, daß sie den Betrieb der Brennstoffzelle bei Temperaturen oberhalb 120 °C ermöglichen. Dies gilt für gasförmige und flüssige Brennstoffe, wie z.B. Wasserstoff enthaltende Gase, die z.B. in einem vorgeschalteten Reformierungsschritt aus Kohlenwasserstoffen hergestellt werden. Als Oxidanz kann dabei z.B. Sauerstoff oder Luft verwendet werden.

Ein weiterer Vorteil der Polyazolmembranen umfassenden MEAs ist, daß sie beim Betrieb oberhalb 120 °C auch mit reinen Platinkatalysatoren, d.h. ohne einen

weiteren Legierungsbestandteil, eine hohe Toleranz gegen Kohlenmonoxid aufweisen. Bei Temperaturen von 160 °C kann z.B. mehr als 1 % CO im Brenngas enthalten sein, ohne daß dies zu einer merklichen Reduktion der Leistung der Brennstoffzelle führt.

Die MEAs mit dotierten Polyazolfolien können in Brennstoffzellen betrieben werden, ohne daß die Brenngase und die Oxidanden trotz der möglichen hohen Betriebstemperaturen nicht befeuchtet werden müssen. Die Brennstoffzelle arbeitet dennoch stabil und die Membran verliert ihre Leitfähigkeit nicht. Dies vereinfacht das gesamte Brennstoffzellensystem und bringt zusätzliche Kostenersparnisse, da die Führung des Wasserkreislaufs vereinfacht wird. Weiter wird hierdurch auch das Verhalten bei Temperaturen unterhalb 0 °C des Brennstoffzellensystems verbessert.

Die MEAs, die eine dotierte Polyazolfolie aufweisen, erlauben überraschend, daß die Brennstoffzelle problemlos auf Raumtemperatur und darunter abgekühlt werden kann und danach wieder in Betrieb genommen werden kann, ohne an Leistung zu verlieren. Herkömmliche auf Phosphorsäure basierende Brennstoffzellen müssen dagegen auch beim Abschalten des Brennstoffzellensystems immer auf einer Temperatur oberhalb 80 °C gehalten werden, um eine irreversible Schädigung zu vermeiden.

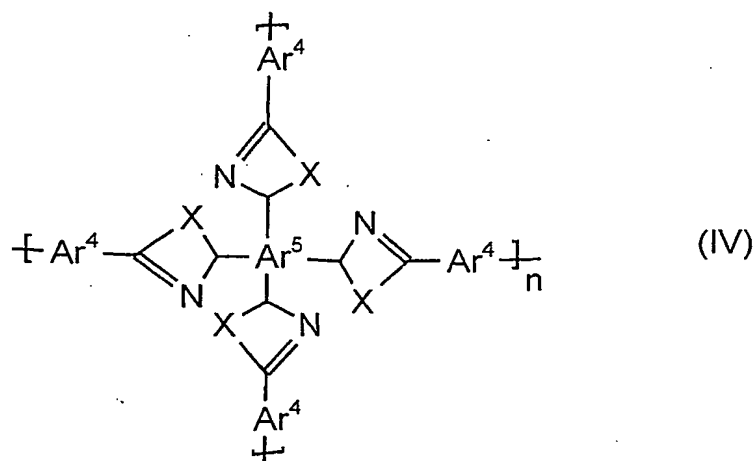
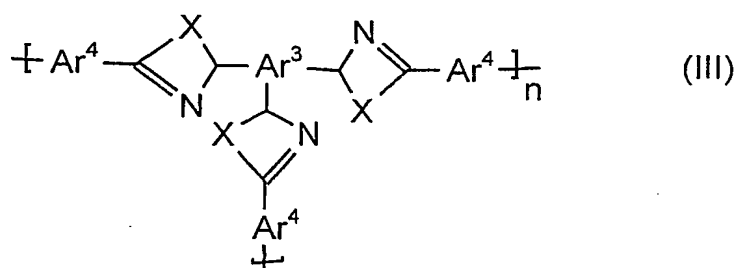
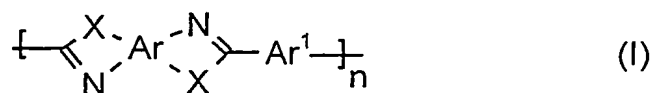
Des weiteren zeigen die MEAs mit einer Polyazolmembran eine sehr hohe Langzeitstabilität. Es wurde festgestellt, daß eine erfindungsgemäße Brennstoffzelle über lange Zeiten z.B. mehr als 1000 Stunden, vorzugsweise mehr als 2000 Stunden und besonders bevorzugt mehr als 5000 Stunden bei Temperaturen von mehr als 120 °C mit trockenen Reaktionsgasen kontinuierlich betrieben werden kann, ohne daß eine merkliche Leistungsdegradation feststellbar ist. Die dabei erzielbaren Leistungsdichten sind auch nach einer derartig langen Zeit sehr hoch.

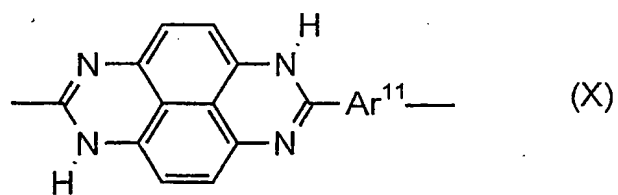
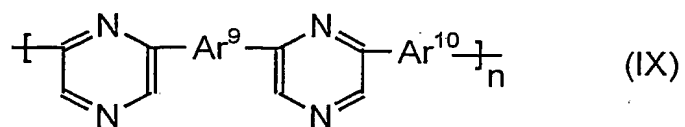
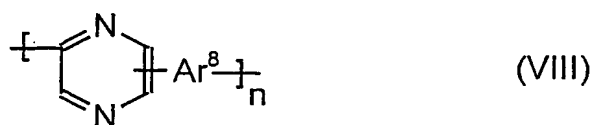
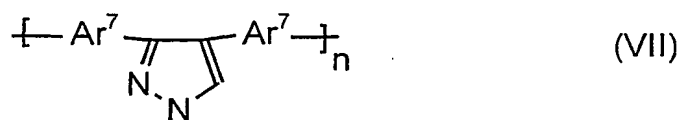
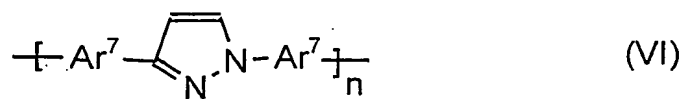
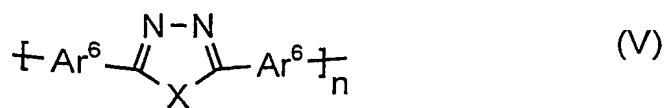
## Patentansprüche

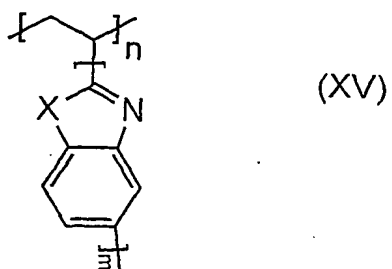
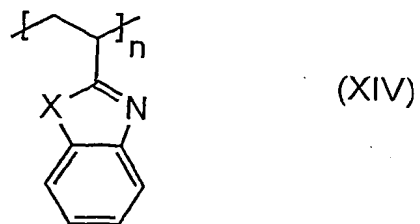
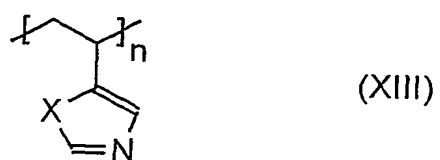
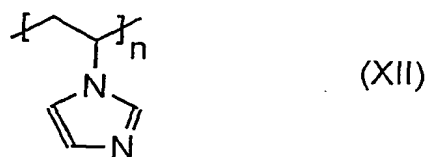
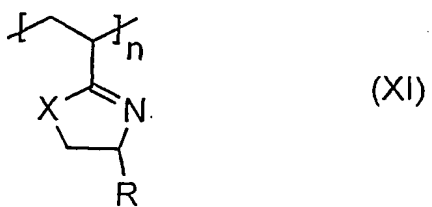
1. Verfahren zur Herstellung einer plasmapolymerisierten ionenleitenden Elektrolytmembran dadurch gekennzeichnet, daß diese mittels einer plasmaunterstützten Co-Polymerisation mit einer matrix-bildenden Komponente, vorzugsweise Kohlenstoff- bzw. Fluor-Kohlenstoff-Verbindungen, und Wasser hergestellt werden.
2. Verfahren zur Herstellung einer plasmapolymerisierten ionenleitenden Elektrolytmembran nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß als Präkursoren für die matrixbildende Komponente fluoriierte Alkene, vorzugsweise Tetrafluorethylen, eingesetzt werden.
3. Verfahren zur Herstellung einer plasmapolymerisierten ionenleitenden Elektrolytmembran nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß als Präkursoren für die matrixbildende Komponente Alkene, vorzugsweise Ethylen, eingesetzt werden.
4. Verfahren zur Herstellung einer plasmapolymerisierten ionenleitenden Elektrolytmembran nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß als Präkursoren für die matrixbildende Komponente Alkine, vorzugsweise Acetylen, eingesetzt werden.
5. Verfahren zur Herstellung einer plasmapolymerisierten ionenleitenden Elektrolytmembran nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, daß die Schichten in einem Parallelplatten-Plasmareaktor abgeschieden werden.
6. Verfahren zur Herstellung einer plasmapolymerisierten ionenleitenden Elektrolytmembran nach Anspruch 1 bis 5 dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung stationär erfolgt.

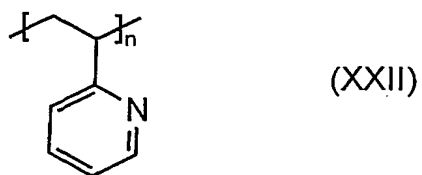
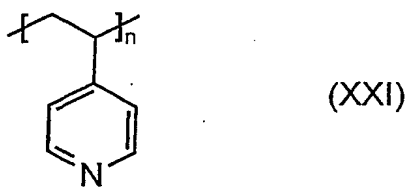
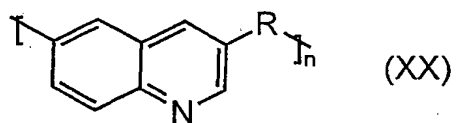
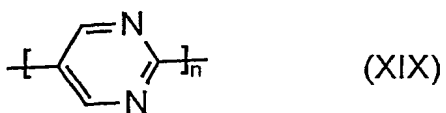
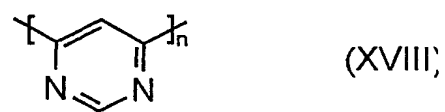
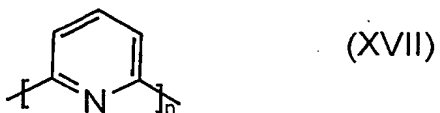
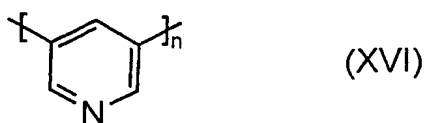
7. Verfahren zur Herstellung einer plasmapolymersierten ionenleitenden Elektrolytmembran nach Anspruch 1 bis 5 dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung im Durchlaufprozeß erfolgt.
8. Verwendung der nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 hergestellten plasmapolymersierten ionenleitenden Elektrolytmembranen in einer Brennstoffzelle.
9. Verwendung der nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 hergestellten plasmapolymersierten ionenleitenden Elektrolytmembranen als dünne Sperrschicht bzgl. Gas- oder Flüssigkeits-Permeation auf einer nicht mittels Plasmapolymersisation hergestellten Polymer-Elektrolytmembran.
10. Verwendung der nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 hergestellten plasmapolymersierten ionenleitenden Elektrolytmembranen in einer Elektrolysezelle.
11. Plasmabeschichtete Polyazol-Membran, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Polyazolfolie mit einer plasmapolymersierten ionenleitenden Schicht erhältlich durch ein Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 beschichtet.
12. Polyazol-Membran gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyazolfolie mit einer Säure dotiert ist.
13. Polyazol-Membran gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Dotierungsgrad zwischen 3 und 15 beträgt.
14. Polyazol-Membran gemäß einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die plasmapolymersierte ionenleitende Schicht eine Dicke im Bereich von 10 nm bis 20 µm aufweist.
15. Polyazol-Membran gemäß einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyazolfolie Polymere enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten der allgemeinen Formel (I) und/oder (II) und/oder (III) und/oder (IV) und/oder (V) und/oder (VI) und/oder (VII) und/oder (VIII) und/oder (IX)

und/oder (X) und/oder (XI) und/oder (XII) und/oder (XIII) und/oder (XIV)  
 und/oder (XV) und/oder (XVI) und/oder (XVI) und/oder (XVII) und/oder (XVIII)  
 und/oder (XIX) und/oder (XX) und/oder (XXI) und/oder (XXII)











worin

- Ar gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>1</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zwei oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>4</sup> gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>5</sup> gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>6</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>7</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>8</sup> gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>9</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder drei- oder vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>10</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>11</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- X gleich oder verschieden ist und für Sauerstoff, Schwefel oder eine Aminogruppe, die ein Wasserstoffatom, eine 1- 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe, oder eine Arylgruppe als weiteren Rest trägt
- R gleich oder verschieden für Wasserstoff, eine Alkylgruppe und eine aromatische Gruppe steht und
- n, m eine ganze Zahl größer gleich 10, bevorzugt größer gleich 100 ist,

umfaßt.

16. Polyazol-Membran gemäß einem der Ansprüche 11 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyazolfolie Polymere ausgewählt aus der Gruppe Polybenzimidazol, Poly(pyridine), Poly(pyrimidine), Polyimidazole, Polybenzthiazole, Polybenzoxazole, Polyoxadiazole, Polyquinoxalines, Polythiadiazole und Poly(tetrazapyrene) umfaßt.
17. Polyazol-Membran gemäß einem der Ansprüche 12 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyazolfolie durch ein Verfahren erhältlich ist umfassend die Schritte
  - A) Lösen des Polyazol-Polymeren in Polyphosphorsäure,
  - B) Erwärmen der Lösung erhältlich gemäß Schritt A) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 400°C,
  - C) Bilden einer Membran unter Verwendung der Lösung des Polyazol-Polymeren gemäß Schritt B) auf einem Träger und
  - D) Behandlung der in Schritt C) gebildeten Membran bis diese selbsttragend ist.
18. Membranelektrodeneinheit enthaltend mindestens eine plasmabeschichtete Polyazol-Membran gemäß den Ansprüchen 11 bis 16.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
23. Januar 2003 (23.01.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2003/007411 A3**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **H01M 8/10**,  
B01D 69/12, 67/00, 71/32, C08J 5/22, C25B 9/10, C08G  
73/00

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, BR, CA, CN, IL, JP,  
KR, MX, US.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2002/007734

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,  
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,  
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
11. Juli 2002 (11.07.2002)

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US*

(25) Einreichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht*

— *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen*

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
101 33 738.8 11. Juli 2001 (11.07.2001) DE

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen

Recherchenberichts: 4. November 2004

(71) Anmelder und

(72) Erfinder: MÜLLER, Jörg [DE/DE]; Meilsener Heide  
9, 21244 Buchholz (DE). MEX, Laurent [DE/DE]; Am  
Wiesenfeld 6, 21271 Asendorf (DE).

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.*

(74) Anwälte: DÖRR, Klaus usw.; Luderschmidt, Schüler &  
Partner, Industriepark Höchst, 65926 Frankfurt (DE).

WO 2003/007411 A3

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A PLASMA-POLYMERIZED POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE AND A  
POLYAZOL MEMBRANE COATED BY PLASMA-POLYMERIZATION

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER PLASMAPOLYMERISIERTEN POLYMER-ELEKTROLYT-  
MEMBRAN SOWIE EINE PLASMA BESCHICHTETE POLYAZOL-MEMBRAN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing polymer-electrolyte membranes using plasma-assisted deposition  
in a gaseous phase. Said method simplifies the process in relation to prior art by the selection of its starting materials, carbon or  
fluorocarbon compounds and water. The invention also relates to a polyazol membrane coated by plasma-polymerization.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polymer-Elektrolytmembranen mittels plas-  
maunterstützter Abscheidung aus der Gasphase, welches durch die Wahl seiner Ausgangsstoffe, Kohlenstoff- bzw. Fluor-Kohlen-  
stoff-Verbindungen und Wasser, eine gegenüber dem Stand der Technik deutliche Vereinfachung erzielt. Des weiteren betrifft die  
vorliegenden Erfindung eine plasmabeschichtete Polyazol-Membran.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/07734

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 H01M8/10 B01D69/12 B01D67/00 B01D71/32 C08J5/22  
C25B9/10 C08G73/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D C08J C25B C08G H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, FSTA, COMPENDEX

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 199 14 571 A (GUTH THOMAS ; MEX LAURENT (DE); MUELLER JOERG (DE)) 4 January 2001 (2001-01-04) cited in the application the whole document	1-18
A	EP 1 020 489 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 19 July 2000 (2000-07-19) the whole document	1-18
X	EP 0 593 011 A (CARBONE AG) 20 April 1994 (1994-04-20) example 4	1,3-5,9
X	US 4 032 440 A (YASUDA HIROTSUGU) 28 June 1977 (1977-06-28) examples 1-6	1,3-6,9
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 September 2004

Date of mailing of the international search report

20/09/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Koessler, J-L

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/07734

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>YASUDA H ET AL: "ULTRATHIN COATING BY PLASMA POLYMERIZATION APPLIED TO CORNEAL CONTACT LENS" COMPENDEX, November 1975 (1975-11), XP002225081 the whole document</p>	1,4-6,9

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (January 2004)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/07734

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19914571	A	04-01-2001	DE 19914571 A1	04-01-2001
EP 1020489	A	19-07-2000	DE 19901378 A1	20-07-2000
			DE 50001749 D1	22-05-2003
			EP 1020489 A1	19-07-2000
EP 0593011	A	20-04-1994	DE 4234521 C1	24-02-1994
			AT 157903 T	15-09-1997
			DE 59307322 D1	16-10-1997
			EP 0593011 A1	20-04-1994
			JP 2910898 B2	23-06-1999
			JP 6277471 A	04-10-1994
			US 5558776 A	24-09-1996
US 4032440	A	28-06-1977	NONE	

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/07734

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 H01M8/10 B01D69/12 B01D67/00 B01D71/32 C08J5/22  
C25B9/10 C08G73/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B: RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01D C08J C25B C08G H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, FSTA, COMPENDEX

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
A	DE 199 14 571 A (GUTH THOMAS ; MEX LAURENT (DE); MUELLER JOERG (DE)) 4. Januar 2001 (2001-01-04) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-18
A	EP 1 020 489 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 19. Juli 2000 (2000-07-19) das ganze Dokument	1-18
X	EP 0 593 011 A (CARBONE AG) 20. April 1994 (1994-04-20) Beispiel 4	1,3-5,9
X	US 4 032 440 A (YASUDA HIROTSUGU) 28. Juni 1977 (1977-06-28) Beispiele 1-6	1,3-6,9
-/-		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. September 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

20/09/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Koessler, J-L

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/07734

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>YASUDA H ET AL: "ULTRATHIN COATING BY PLASMA POLYMERIZATION APPLIED TO CORNEAL CONTACT LENS"</p> <p>COMPENDEX, November 1975 (1975-11), XP002225081</p> <p>das ganze Dokument</p>	1,4-6,9

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Januar 2004)



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/07734

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 19914571	A	04-01-2001	DE	19914571 A1	04-01-2001
EP 1020489	A	19-07-2000	DE	19901378 A1	20-07-2000
			DE	50001749 D1	22-05-2003
			EP	1020489 A1	19-07-2000
EP 0593011	A	20-04-1994	DE	4234521 C1	24-02-1994
			AT	157903 T	15-09-1997
			DE	59307322 D1	16-10-1997
			EP	0593011 A1	20-04-1994
			JP	2910898 B2	23-06-1999
			JP	6277471 A	04-10-1994
			US	5558776 A	24-09-1996
US 4032440	A	28-06-1977	KEINE		